

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/083838 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: G01N 27/00 (72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2004/000100 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THANNER, Herbert

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. März 2004 (18.03.2004) (AT/AT)

(25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Anwalt: BABELUK, Michael; Mariahilfer Gürtel 39/17,

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch A-1150 Wien (AT)

(30) Angaben zur Priorität: A 449/2003 20. März 2003 (20.03.2003) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AVL LIST GMBH (AT/AT); Hans-list-platz 1, A-8020 Graz (AT).

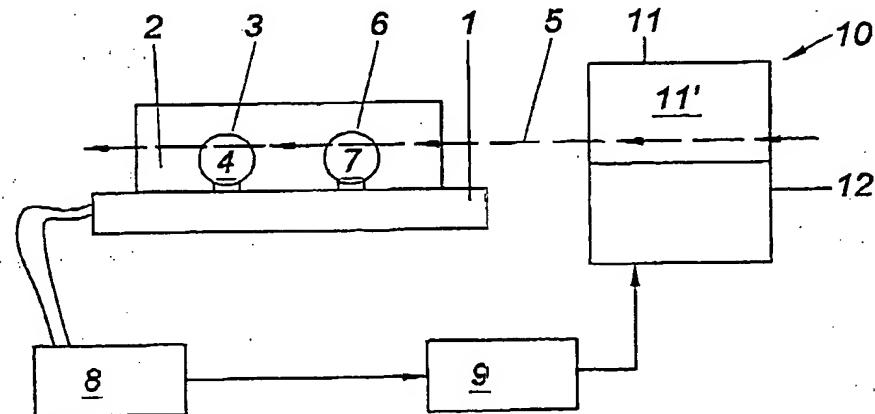
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

{Fortsetzung auf der nächsten Seite}

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DETERMINING THE REDOX STATE OF A REACTION SURFACE COATED WITH A CATALYST MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BESTIMMUNG DES REDOXZUSTANDES EINER MIT EINEM KATALYSATORMATERIAL BESCHICHTETEN REAKTIONSOBERFLÄCHE

WO 2004/083838 A1



(57) Abstract: The invention relates to a method and device for determining the redox state of an anode (11), which is coated with a catalyst material or consisting thereof, associated with a high temperature fuel cell (10) or a reaction surface (16) of a reformer (13). According to the invention, at least one first resonator (3) of a piezoelectric sensor device (1) is arranged in the anode gas flow (5) of the high temperature fuel cell (10) or in the gas flow of the reformer (13). The first resonator (3) is provided with a coating (4) which is oxidizable or reducible in the gas flow. The device also comprises a device (8) for measuring at least one modification of the resonance behaviour of the first resonator (3). The detected measuring value acts as an indicator of the redox state of the anode (11) of the high temperature fuel cell (10) or reaction surface (16) of the reformer (13).

{Fortsetzung auf der nächsten Seite}



(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SL, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

---

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten, oder aus einem Katalysatormaterial bestehenden Anode (11) einer Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) oder einer Reaktionsoberfläche (16) eines Reformers (13). Erfindungsgemäß ist im Anodenstrom (5) der Hochtemperaturbrennstoffzelle oder im Gasstrom des Reformers (13) zumindest ein erster Resonator (3) einer piezoelektrischen Sensorschichtung (1) angeordnet, wobei der erste Resonator (3) mit einer im Gasstrom oxidier-/reduzierbaren Beschichtung (4) versehen ist. Weiters weist die Vorrichtung eine Einrichtung (8) zur Messung zumindest einer Änderung des Resonanzverhaltens des ersten Resonators (3) auf, wobei der erfasste Messwert ein Maß für den Redoxzustand der Anode (11) der Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) oder der Reaktionsoberfläche (16) des Reformers (13) ist.

WO 2004/083838

PCT/AT2004/000100

- 1 -

1/Prfes

10/549632

**Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten Reaktionsoberfläche**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten, oder aus einem Katalysatormaterial bestehenden Anode einer Hochtemperaturbrennstoffzelle oder einer Reaktionsoberfläche eines Reformers sowie eine piezoelektrische Sensorenrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer oxidier-/reduzierbaren Beschichtung.

Hochtemperaturbrennstoffzellen wie beispielsweise die Festoxidbrennstoffzelle, oder die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle müssen für den Betrieb an den Elektroden mit Gasen versorgt werden, d.h. dem Brenngas ( $H_2$ , CO oder  $CH_4$ ) an der Anode und dem Oxidationsgas ( $O_2$  oder Luft) an der Kathode. Die Gasräume müssen dabei gegeneinander abgedichtet sein. Eine unzureichende Dichtung führt zu einer Verringerung der Zellspannung und meist zur Degradation und dem Versagen der Brennstoffzelle.

Zusätzlich entsteht beispielsweise beim Übertritt von Sauerstoff in einen  $H_2$ -reichen Anodenraum bei Temperaturen unterhalb von  $600^\circ C$  ein hochexplosives Gemisch.

Als Katalysatormaterial an der Anode wird beispielsweise Nickel (Ni) bzw. Nickel-Cermet verwendet, welches jedoch beim Kontakt mit sauerstoffhaltiger Atmosphäre Nickeloxid (NiO) bildet, wodurch die katalytische Aktivität beeinträchtigt wird. Aus diesem Grund muss zur Inbetriebnahme einer Hochtemperaturbrennstoffzelle mit Ni bzw. Ni-Cermet als Anodenmaterial eine sogenannte Reduktionsphase durchlaufen werden, wobei der Anodenraum anfänglich beispielsweise mit Stickstoff gespült und anschließender schrittweiser Erhöhung der Konzentration des Brenngases (beispielsweise Wasserstoffgas), welches als Reduktionsmittel wirkt, durchströmt wird. Während dieser Reduktionsphase wird das NiO zu metallischem Ni reduziert. Umgekehrt ist in manchen Fällen, wie beispielsweise bei Wartungszwecken, eine Oxidation des Anodenmaterials nicht vermeidbar. Die Reduktion und Oxidation der Anode wird auch als "Redox-Cycle" bezeichnet.

Es ist bekannt derartige "Redox-Cycles" bzw. den Redoxzustand bei Ni/YsZ-Cermet Anoden (YsZ = Yttrium dotiertes Zirkonium) über deren Polarisationszustand, beispielsweise durch Impedanzspektroskopie, zu bestimmen. Diese Untersuchungsmethode wird insbesondere in der Entwicklung von Brennstoffzellen

WO 2004/083838

PCT/AT2004/000100

- 2 -

eingesetzt, wobei jedoch nur bei Einzelzellenexperimenten zuverlässig auf die katalytische Aktivität der Anode geschlossen werden kann. Für die laufende Überwachung während des Betriebes einer Hochtemperaturbrennstoffzelle eignet sich dieses Verfahren allerdings nicht.

Weiters sind aus "Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YsZ Cermets", 5<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Vol. 1 (2002), pp. 467-474, der Autoren Daniel Fouquet, Axel C. Müller, André Weber und Ellen Ivers-Tiffée kinetische Untersuchungen zur Reduktion und Oxidation von NiO/Ni Pulver und NiO/Ni-YsZ Cermets mit Hilfe von TGA Messungen (Thermogravimetrische Analyse) bekannt geworden. Derartige Messungen können allerdings nicht zur laufenden Überwachung von Hochtemperaturbrennstoffzelle eingesetzt werden.

Reformer, beispielsweise Dampfreformer zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Brenngases für Brennstoffzellen, weisen mit Katalysatormaterialien beschichtete Reaktionsoberflächen auf, an welchen beispielsweise aus den Primärmedien Erdgas und Wasserdampf ein Brenngas gewonnen wird, welches H<sub>2</sub> und CO enthält. Weiters werden Reformer eingesetzt, welche mit Methanol als Primärmedium arbeiten, und nach der Gleichung



ein wasserstoffreiches Brenngas erzeugen. Als Katalysatormaterialien werden unterschiedliche Redoxschichten, beispielsweise Ni/NiO oder Nickel-Cermet, eingesetzt. Der Wirkungsgrad sowie die Betriebssicherheit des Reformers ist vom Zustand der Reaktionsoberfläche abhängig.

Aus der US 6,455.181 B1 ist eine Brennstoffzellenanordnung bekannt, welche einen Sensor mit einer Membranelektrode aufweist, deren eine Seite mit dem Gaszulauf zur Brennstoffzelle und deren andere Seite mit dem Abgas der Brennstoffzelle in Verbindung steht, wobei beide Seiten der Membranelektrode unterschiedliche Beschichtungen aufweisen. Die unterschiedliche Gaszusammensetzung an beiden Membranseiten, beispielsweise eine unterschiedliche Wasserstoffkonzentration, wird in ein elektrisches Signal umgewandelt, mit welchem Signal der Gasstrom der Brennstoffzelle reguliert werden kann. Es werden somit Unterschiede in der Gaskonzentration zwischen Eingang und Ausgang der Brennstoffzelle gemessen, die Vorrichtung ist allerdings nicht geeignet den Redoxzustand der Anode einer Hochtemperaturbrennstoffzelle bzw. den Redoxzustand der Reaktionsfläche eines Reformers zu bestimmen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung sowie eine Sensoreinrichtung zur Überwachung des Redoxzustandes der Anode einer

Hochtemperaturbrennstoffzelle bzw. der katalytischen Reaktionsoberfläche eines Reformers vorzuschlagen, welche im laufenden Betrieb eingesetzt werden können, wobei weiters durch Regelung bzw. Steuerung mindestens eines Betriebsparameters ein optimierter und sicherer Betrieb einer Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellensystems samt Reformer gewährleistet sein soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass zumindest ein erster Resonator einer piezoelektrischen Sensoreinrichtung mit dem H<sub>2</sub>- und/oder CO- und/oder CH<sub>4</sub>-hältigen Anodengasstrom der Hochtemperaturbrennstoffzelle in Kontakt gebracht wird, wobei die Oberfläche des ersten Resonators mit einer im Anodengasstrom oxidier-/reduzierbaren Beschichtung versehen ist, dass zumindest eine Änderung des Resonanzverhaltens, vorzugsweise der Resonanzfrequenz, des ersten Resonators gemessen und davon auf den Redoxzustand der Anode der Hochtemperaturbrennstoffzelle geschlossen wird.

Für die Überwachung der Reaktionsoberfläche eines Reformers wird erfindungsgemäß zumindest ein erster Resonator einer piezoelektrischen Sensoreinrichtung mit dem H<sub>2</sub>- und/oder CO- und/oder CH<sub>4</sub>-hältigen Gasstrom des Reformers in Kontakt gebracht, wobei die Oberfläche des ersten Resonators mit einer im Gasstrom oxidier-/reduzierbaren Beschichtung versehen ist, und zumindest eine Änderung des Resonanzverhaltens, vorzugsweise der Resonanzfrequenz, des ersten Resonators gemessen und davon auf den Redoxzustand der Reaktionsfläche des Reformers geschlossen wird.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass im Anodengasstrom der Hochtemperaturbrennstoffzelle bzw. im Gasstrom des Reformers, zumindest ein erster Resonator einer piezoelektrischen Sensoreinrichtung angeordnet ist, wobei der erste Resonator mit einer oxidier-/reduzierbaren Beschichtung versehen ist, sowie dass die Vorrichtung eine Einrichtung zur Messung zumindest einer Änderung des Resonanzverhaltens des ersten Resonators aufweist, wobei der erfasste Messwert ein Maß für den Redoxzustand der Anode der Hochtemperaturbrennstoffzelle, bzw. ein Maß für den Redoxzustand der Reaktionsoberfläche des Reformers ist.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsvariante besteht die oxidier-/reduzierbare Beschichtung des ersten Resonators aus dem Katalysatormaterial der Anode der Hochtemperaturbrennstoffzelle oder dem Katalysatormaterial der Reaktionsfläche des Reformers.

Die freie Standard-Bildungsenergie für Oxide, welche von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, ist aus dem sogenannten Ellingham Diagramm für Oxide ablesbar, welches insbesondere bei der Gewinnung von Metallen

WO 2004/083838

PCT/AT2004/000100

- 4 -

aus Oxiden eine Rolle spielt. Beispiele für oxidier-/reduzierbare Beschichtungen des ersten Resonators (gegenüber CO- und/oder H<sub>2</sub>- bzw. CH<sub>4</sub>-hältigen Gasen) sind: Cu/CuO, Ni/NiO, Pb/PbO, Co/CoO, Ag/AgO, Pd/PdO sowie Nickel-Cermet.

Für Differenzmessungen ist erfindungsgemäß im Gasstrom zumindest ein zweiter Resonator der piezoelektrischen Sensoreinrichtung angeordnet, wobei der zweite Resonator eine im Gasstrom chemisch stabile Beschichtung aufweist. Dabei wird die Differenzfrequenz zwischen dem ersten und zweiten Resonator der Sensor-einrichtung als Maß für den Redoxzustand der reduzier-/oxidierbaren Schicht herangezogen. Beispiele für chemisch stabile Beschichtungen (gegenüber CO- und/oder H<sub>2</sub>- bzw. CH<sub>4</sub>-hältigen Gasen) sind: CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO, V/VO<sub>3</sub>, Cr/CrO<sub>3</sub>, sowie Edelmetalle.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass in Abhängigkeit der gemessenen Änderung des Resonanzverhaltens, vorzugsweise in Abhängigkeit der Resonanzfrequenz, zumindest ein Betriebsparameter der Hochtemperaturbrennstoffzelle oder des Reformers gesteuert bzw. geregelt wird.

Weitere Betriebsparameter können erfindungsgemäß dadurch gewonnen werden, dass die Resonanzfrequenz bzw. der Resonanzwiderrstand eines der beiden Resonatoren, vorzugsweise jenes Resonators mit der chemisch stabilen Beschichtung, gemessen und als Maß für die Temperatur bzw. den Druck im Gasstrom verwendet wird. Aus den am Messort gewonnenen Daten über Druck, Temperatur und Redoxzustand kann z.B. mit Hilfe der Druck- und Temperaturdaten im Anodenraum einer Brennstoffzelle der Redoxzustand der Anode ermittelt werden. Beispielsweise kann mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung die Brenngaszufuhr bzw. Brenngaszusammensetzung zur Anode und/oder die Temperatur während der Startphase und/oder einer Stopphase gesteuert bzw. geregelt werden.

Eine erfindungsgemäße piezoelektrische Sensoreinrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer oxidier-/reduzierbaren Beschichtung, zeichnet sich dadurch aus, dass die oxidier-/reduzierbare Beschichtung auf der Oberfläche zumindest eines ersten Resonators der Sensoreinrichtung aufgetragen ist, wobei die Resonatoroberfläche in Strömungsverbindung mit dem Anodengasraum einer Hochtemperaturbrennstoffzelle oder dem Gasraum eines Reformers bringbar ist. Bevorzugt ist auf der Oberfläche zumindest eines zweiten Resonators der Sensoreinrichtung eine chemisch stabile Beschichtung aufgetragen, welche im Gasstrom der Hochtemperaturbrennstoffzelle oder des Reformers kein Redoxverhalten zeigt. Die beiden Resonatoren können bevorzugt als BAW- oder SAW-Resonatoren ausgeführt sein.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Anwendung des piezoelektrischer Sensor besteht beispielsweise darin, einen Sauerstoffübergang, insbesondere während der kritischen Startphase (z.B. aus dem Kathodenkreis), in den Anodenkreis zu erkennen, wodurch die Einleitung einer Ausschalt- oder Notstop-Prozedur für das Brennstoffzellensystem erfolgen kann.

Die piezoelektrische Sensoreinrichtung kann eingangsseitig oder auch an der Austrittsseite des Anodengasstroms der Brennstoffzelle angeordnet sein. Die am Austritt der Brennstoffzelle auftretende Gaszusammensetzung bei Normalbetrieb der Brennstoffzelle (z.B.: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) ist temperatur- und lastabhängig.

Gemäß einer Ausführungsvariante kann die piezoelektrische Sensoreinrichtung auch im Anodengasraum der Hochtemperaturbrennstoffzelle oder an der Austrittsseite des Gasstroms aus dem Reformer angeordnet sein.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von schematischen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer Anode einer Hochtemperaturbrennstoffzelle mit dem erfindungsgemäßen piezoelektrische Sensor und
- Fig. 2 eine Ausführungsvariante der Vorrichtung nach Fig. 1 in einer Brennstoffzellenanordnung mit einem Dampfreformer.

Die in der Fig. 1 dargestellte Vorrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten oder aus einem Katalysatormaterial bestehenden Anode 11 einer Hochtemperaturbrennstoffzelle 10 weist im H<sub>2</sub>- und/oder CO- und/oder CH<sub>4</sub>-hältigen Anodengasstrom 5 der Brennstoffzelle eine piezoelektrische Sensoreinrichtung 1 auf, dessen erster Resonator 3 mit einer im Anodengasstrom oxidier-/reduzierbaren Beschichtung 4 versehen ist. Die Oberfläche des Resonators steht dabei in Strömungsverbindung mit dem Anodengasraum 11' und ist im dargestellten Beispiel austrittsseitig der Hochtemperaturbrennstoffzelle 10 angeordnet. Die Kathode der Brennstoffzelle 10 ist mit 12 bezeichnet.

Die Sensoreinrichtung 1 weist einen zweiten Resonator 6 auf, dessen Oberfläche mit einer chemisch stabilen, inerten Beschichtung 7 versehen ist, welche im Anodengasstrom 5 der Hochtemperaturbrennstoffzelle 10 kein Redoxverhalten zeigt. Auf dem zweiten Resonator 6 kann z.B. ein Edelmetall oder eine inerte Oxid-

WO 2004/083838

PCT/AT2004/000100

- 6 -

schicht aufgetragen sein. Die chemisch stabile Beschichtung 7 und die oxidier/reduzierbare Beschichtung 4 der Resonatoren 3 und 6 können – wie in Fig. 1 dargestellt – in zwei Bereichen eines piezoelektrischen Kristallelementes 2 angeordnet sein. Beide Resonatoren weisen dadurch die selben materialabhängigen Parameter auf, was die Signalauswertung wesentlich erleichtert.

Bei der Verwendung von SAW-Resonatoren kann die Resonatoranregung und die Signalabfrage bevorzugt über Funk erfolgen.

Bei einem als BAW-Resonator ausgeführten ersten Resonator 3 können dessen gegenüberliegenden Oberflächen jeweils mit einer oxidier-/reduzierbaren Beschichtung 4 versehen sein, wodurch bei gleicher Massenbelegung eine Verdopplung der Signalstärke erzielt werden kann.

Weiters ist es möglich, die Resonanzfrequenz oder den Resonanzwiderstand mit Hilfe des Resonators 6 mit der chemisch stabilen Beschichtung 7 zu messen und als Maß für die Temperatur oder den Druck im Anodengasstrom 5 zu verwenden.

Die Vorrichtung gemäß Fig. 1 weist eine Einrichtung 8 zur Messung zumindest einer Änderung des Resonanzverhaltens (beispielsweise der Resonanzfrequenz) der Resonatoren 3 und 6 der piezoelektrischen Sensoreinrichtung 1 auf, wobei der erfasste Messwert ein Maß für den Redoxzustand der Anode 11 der Hochtemperaturbrennstoffzelle 10 ist. Über eine Regeleinrichtung 9 können unterschiedliche Betriebsparameter der Hochtemperaturbrennstoffzelle 10 geregelt bzw. gesteuert werden.

In Fig. 2 ist schematisch eine Brennstoffzellenanordnung mit einer Brennstoffzelle 10 samt einem Dampfreformer 13 für den Erdgasbetrieb dargestellt. Der in Fig. 1 beschriebene piezoelektrische Sensor 1 kann im Anodengasstrom vor der Anode 11 der Brennstoffzelle 10 bzw. an der Austrittsseite des Gasstromes aus dem Reformer 13 (siehe Punkt A) angeordnet sein und über die erfassten Messdaten sowohl Auskunft über den Zustand der Anode 11 im Anodengasraum 11' der Brennstoffzelle 10 als auch über den Zustand der Reaktionsoberfläche 16 im Gasraum 13' des Reformers 13 geben. Weiters kann die Sensoreinrichtung 1 eintrittsseitig am Reformer 13 (z.B. in einer gemeinsamen Zuleitung für Erdgas und Wasserdampf), nach der Anode 11 (siehe Punkt B) oder auch nach einem optionalen Wärmetauscher 14 vor einem Nachverbrenner 15 (siehe Punkt C) angeordnet sein.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten, oder aus einem Katalysatormaterial bestehenden Anode einer Hochtemperaturbrennstoffzelle, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest ein erster Resonator einer piezoelektrischen Sensoreinrichtung mit dem H<sub>2</sub>- und/oder CO- und/oder CH<sub>4</sub>-hältigen Anodengasstrom der Hochtemperaturbrennstoffzelle in Kontakt gebracht wird, wobei die Oberfläche des ersten Resonators mit einer im Anodengasstrom oxidier-/reduzierbaren Beschichtung versehen ist, dass zumindest eine Änderung des Resonanzverhaltens, vorzugsweise der Resonanzfrequenz, des ersten Resonators gemessen und davon auf den Redoxzustand der Anode der Hochtemperaturbrennstoffzelle geschlossen wird.
2. Verfahren zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten, oder aus einem Katalysatormaterial bestehenden Reaktionsfläche eines Reformers, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest ein erster Resonator einer piezoelektrischen Sensoreinrichtung mit dem H<sub>2</sub>- und/oder CO- und/oder CH<sub>4</sub>-hältigen Gasstrom des Reformers in Kontakt gebracht wird, wobei die Oberfläche des ersten Resonators mit einer im Gasstrom oxidier-/reduzierbaren Beschichtung versehen ist, dass zumindest eine Änderung des Resonanzverhaltens, vorzugsweise der Resonanzfrequenz, des ersten Resonators gemessen und davon auf den Redoxzustand der Reaktionsfläche des Reformers geschlossen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Abhängigkeit der gemessenen Änderung des Resonanzverhaltens, vorzugsweise in Abhängigkeit der Resonanzfrequenz, ein Betriebsparameter der Hochtemperaturbrennstoffzelle oder des Reformers gesteuert bzw. geregelt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest ein zweiter Resonator der piezoelektrischen Sensoreinrichtung mit dem H<sub>2</sub>- und/oder CO- und/oder CH<sub>4</sub>-hältigen Gasstrom des in Kontakt gebracht wird, welcher mit einer chemisch stabilen Beschichtung versehen ist, sowie dass die Differenzfrequenz zwischen dem ersten und zweiten Resonator der Sensoreinrichtung als Maß für den Redoxzustand der reduzier-/oxidierbaren Schicht herangezogen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Resonanzfrequenz eines der beiden Resonatoren, vorzugsweise je-

WO 2004/083838

PCT/AT2004/000100

- 8 -

nes Resonators mit der chemisch stabilen Beschichtung, gemessen und als Maß für die Temperatur im Gasstrom verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Resonanzwiderstand eines der beiden Resonatoren, vorzugsweise jenes Resonators mit der chemisch stabilen Beschichtung, gemessen und als Maß für den Druck im Gasstrom verwendet wird.
7. Vorrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten oder aus einem Katalysatormaterial bestehenden Anode (11) einer Hochtemperaturbrennstoffzelle (10), **dadurch gekennzeichnet**, dass im Anodengasstrom (5) der Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) zumindest ein erster Resonator (3) einer piezoelektrischen Sensorseinrichtung (1) angeordnet ist, wobei der erste Resonator (3) mit einer oxidier-/reduzierbaren Beschichtung (4) versehen ist, sowie dass die Vorrichtung eine Einrichtung (8) zur Messung zumindest einer Änderung des Resonanzverhaltens des ersten Resonators (3) aufweist, wobei der erfasste Messwert ein Maß für den Redoxzustand der Anode (11) der Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) ist.
8. Vorrichtung zur Bestimmung des Redoxzustandes einer mit einem Katalysatormaterial beschichteten oder aus einem Katalysatormaterial bestehenden Reaktionsoberfläche (16) eines Reformers (13), **dadurch gekennzeichnet**, dass im Gasstrom (5) des Reformers (13) zumindest ein erster Resonator (3) einer piezoelektrischen Sensorseinrichtung (1) angeordnet ist, wobei der erste Resonator (3) mit einer oxidier-/reduzierbaren Beschichtung (4) versehen ist, sowie dass die Vorrichtung eine Einrichtung (8) zur Messung zumindest einer Änderung des Resonanzverhaltens des ersten Resonators (3) aufweist, wobei der erfasste Messwert ein Maß für den Redoxzustand Reaktionsoberfläche (16) eines Reformers (13) ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidier-/reduzierbare Beschichtung (4) des ersten Resonators (3) aus dem Katalysatormaterial der Anode (11) der Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) oder dem Katalysatormaterial der Reaktionsfläche (16) des Reformers (13) besteht.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidier-/reduzierbare Beschichtung (4) des ersten Resonators (3) aus Nickel-Cermet, Ni/NiO, Cu/CuO, Pb/PbO, Co/CoO Ag/AgO oder Pd/PdO besteht.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Gasstrom (5) zumindest ein zweiter Resonator (6) der piezoelektrischen Sensoreinrichtung (1) angeordnet ist, wobei der zweite Resonator (6) eine im Gasstrom (5) chemisch stabile Beschichtung (7) aufweist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die chemisch stabile Beschichtung (7) des zweiten Resonators (6) ein Edelmetall oder eine Oxidschicht, beispielsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{MnO}$  ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) an der Austrittsseite des Anodengasstroms (5) angeordnet ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) im Anodengasraum (11') der Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) angeordnet ist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) an der Eintritts- oder Austrittsseite des Gasstroms in den bzw. aus dem Reformer (13) angeordnet ist.
16. Piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) zur Bestimmung des Redoxzustandes einer oxidier-/reduzierbaren Beschichtung (4), **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidier-/reduzierbare Beschichtung (4) auf der Oberfläche zumindest eines ersten Resonators (3) der Sensoreinrichtung aufgetragen ist, wobei die Resonatoroberfläche in Strömungsverbindung mit dem Anodengasraum (11') einer Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) oder dem Gasraum (13') eines Reformers (13) bringbar ist.
17. Piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf der Oberfläche zumindest eines zweiten Resonators (6) der Sensoreinrichtung eine chemisch stabile Beschichtung (7) aufgetragen ist, welche im Gasstrom (5) der Hochtemperaturbrennstoffzelle (10) oder des Reformers (13) kein Redoxverhalten zeigt.
18. Piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die chemisch stabile Beschichtung (7) und die oxidier-/reduzierbare Beschichtung (4) auf zwei Bereichen eines piezoelektrischen Kristallelementes (2) aufgetragen sind.
19. Piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die chemisch stabile Beschichtung (7) aus einem

WO 2004/083838

PCT/AT2004/000100

- 10 -

Edelmetall oder aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{MnO}$  besteht und die oxidier-/reduzierbare Beschichtung (4) aus Nickel-Cermet,  $\text{Ni}/\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}/\text{CuO}$ ,  $\text{Pb}/\text{PbO}$ ,  $\text{Co}/\text{CoO}$   $\text{Ag}/\text{AgO}$  oder  $\text{Pd}/\text{PdO}$ .

20. Piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) nach einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die beiden Resonatoren (3, 6) als BAW- oder SAW-Resonatoren ausgeführt sind.
21. Piezoelektrische Sensoreinrichtung (1) nach einem der Ansprüche 16 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erste Resonator (3) als BAW-Resonator ausgeführt ist und an den gegenüberliegenden Oberflächen jeweils oxidier-/reduzierbare Beschichtungen (4) aufweist.

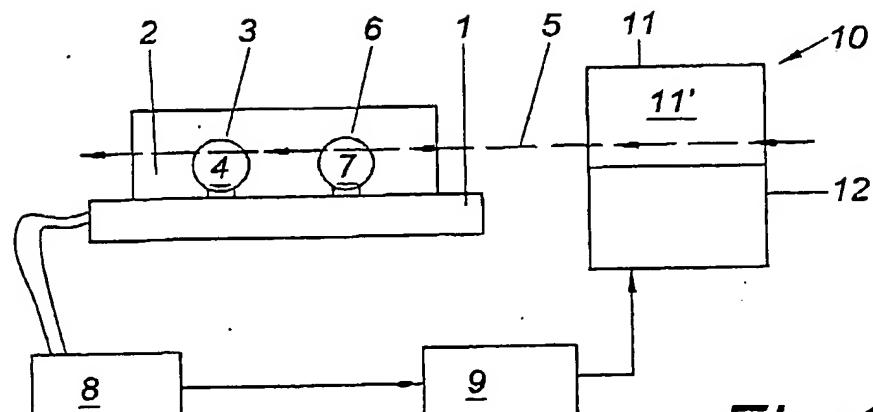


Fig. 1

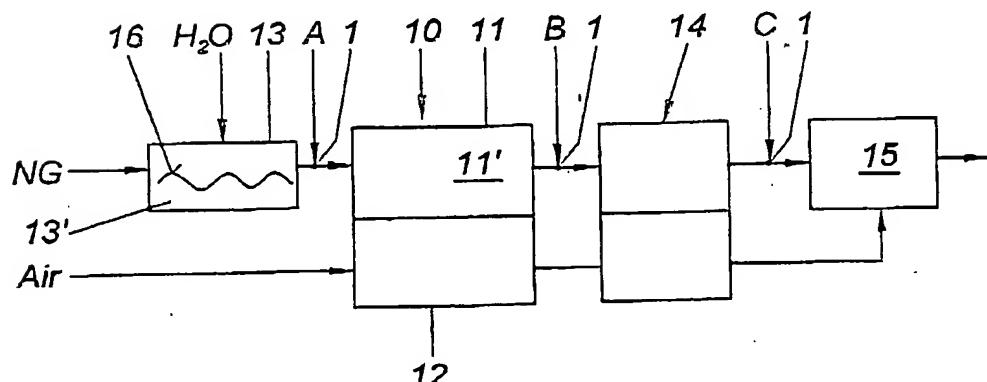


Fig. 2